



324563

P-31.359

pos
VGF 1240 Span.

324563

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN A.G., entidad alemana, establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 4-METILPENTENO-1"

=====

Ya es conocido transformar propileno gaseoso en hidrocarburos superiores a temperaturas entre 40 y 200°C utilizando presión, en presencia de metales alcalinos como catalizador. En este caso los metales alcalinos pueden ser utilizados en estado fundido o en estado sólido, eventualmente precipitados sobre sustancias de soporte. Sin embargo, de esta manera no ha sido posible todavía hasta ahora elevar el rendimiento en 4-metilpenteno-1 a valores situados por encima de 80% en peso, y generalmente resultan estos considerablemente inferiores. En esta forma de

5

10

324563

23



trabajo se logran los mejores grados de transformación con potasio, los otros metales alcalinos proporcionan de forma prácticamente indiscutible limitadas cantidades de productos de dimerización.

5 Además se ha hecho conocer un procedimiento según el cual se lleva a cabo la reacción de propileno para obtener 4-metilpenteno-1 en presencia de litio metálico, que es preparado por intercambio metálico entre un compuesto orgánico de litio de fórmula Li-R, en que R representa un radical alcohilo con 2 a 18 átomos de carbono,
10 un radical arilo o cicloalcohilo, con otro metal alcalino. La selectividad de este procedimiento es aumentada considerablemente con relación a la forma de trabajo antes citada, de manera que se obtiene 4-metilpenteno-1 en rendimientos entre 85 y 90% en peso. Sin embargo, especialmente los índices de conversión alcanzables todavía no son
15 satisfactorios.

De manera sorprendente se ha encontrado ahora que se puede aumentar el grado de transformación de propileno en la reacción de dimerización, con relación a los procedimientos antes citados, de un 50 a 100% sin ningún menoscabo en la selectividad de la reacción, si se lleva a cabo la reacción del propileno en presencia de un catalizador de litio que ha sido preparado por transmetalización de un
20 compuesto orgánico de litio con un metal alcalino precipitado sobre carbono finamente dividido.
25

Por ello el objeto del presente invento es un procedimiento para la preparación de 4-metilpenteno-1 por dimerización de propileno en un hidrocarburo inerte en presencia de litio como catalizador, que ha sido preparado por
30

324563

23



intercambio metálico de un compuesto orgánico de litio de fórmula Li-R, en que R representa un radical alcoholo con 2 a 18 átomos de carbono, un radical arilo o cicloalcoholo, con otro metal alcalino, el cual está caracterizado porque se utiliza como catalizador litio, que es preparado por intercambio metálico del compuesto orgánico de litio con un metal alcalino precipitado sobre carbono finamente dividido.

Se puede ejecutar el procedimiento según el invento utilizando como catalizador la mezcla que resulta en el intercambio metálico del compuesto orgánico de litio con otro metal alcalino precipitado sobre carbono finamente dividido. Evidentemente es también posible separar del litio los materiales acompañantes resultantes o separar de la mezcla el litio metálico muy finamente dividido resultante y emplearlo como tal como catalizador.

La dimerización del propileno se lleva a cabo en hidrocarburos inertes altamente secados como usualmente a temperaturas entre 100 y 250°C. Preferiblemente se utiliza un margen de 160 a 180°C. Preferiblemente se utilizan hidrocarburos inertes cuyo punto de ebullición está por encima de la temperatura escogida para la reacción de dimerización. Además se busca un alto margen de ebullición de los hidrocarburos inertes ya que la separación de los productos de dimerización desde la mezcla de reacción discurre tanto más sencillamente cuanto mayor es la diferencia entre la temperatura de ebullición del disolvente, por un lado, y la de los productos de dimerización, por el otro. Para ejecutar el procedimiento según el invento es apropiado carbono finamente dividido de las más diversas formas de pre-

324563

23 MAR



paración y procedencias. Especialmente apropiadas son las más diversas clases de negro de humo por ejemplo negro de humo de acetileno, negro de humo de llama, negro de humo de lámpara o negro de humo de gas -el tamaño medio de partículas del negro de humo está convenientemente entre 100 y 2000 Å-, de forma menos buena se puede utilizar también grafito finamente pulverizado o carbón activo muy finamente molido.

Para la preparación del catalizador a utilizar según el invento se procede convenientemente de manera que primeramente se calienta el carbono finamente dividido en el hidrocarburo inerte a utilizar bajo vacío, con el fin de obtener el medio de reacción exento de gases extraños y de agua. Subsiguientemente se funde un metal alcalino, por ejemplo potasio, en la dispersión de carbono y por una corta e intensa agitación se precipita sobre el carbono finamente dividido. Evidentemente el orden de las adiciones de materiales puede ser otro distinto. También es posible utilizar mezclas de metales alcalinos. La adición del compuesto orgánico de litio tiene lugar convenientemente después de enfriar el medio de reacción hasta la temperatura ambiente. También el compuesto orgánico de litio puede estar distribuido, antes de su adición, en el hidrocarburo inerte. La reacción de intercambio metálico discurre según la ecuación:



La dimerización discurre lo más favorablemente cuando se mantiene el estado altamente activo finamente dividido del litio, es decir cuando se escogen las condiciones de reacción de manera que el litio no funde. Por ésto, otros metales alcalinos no se pueden utilizar con el mismo



éxito para la dimerización ya que sus puntos de fusión son más bajos, y por debajo de sus puntos de fusión la velocidad de dimerización es demasiado baja.

5 El procedimiento según el invento se puede llevar a cabo también de forma continua con excelente éxito, a saber introduciendo propileno en la dispersión del catalizador previamente preparada en el recipiente de reacción y produciendo la dimerización por calentamiento. Después de un determinado tiempo de iniciación aproximadamente cuando se alcanza un grado de transformación de 25%, se retiran 10 continuamente partes de la mezcla de reacción. Desde esta mezcla se separan los productos de dimerización y el propileno sin reaccionar. De los productos de dimerización se puede separar fácilmente por destilación el 4-metilpenteno-1 15 que hierve a 53,9°C, desde los isómeros de hexeno que resultan como subproducto de más alto punto de ebullición. La suspensión de catalizador en hidrocarburo inerte así como el propileno sin reaccionar son conducidos de nuevo al recipiente de reacción.

20 Se ha mostrado que precisamente al trabajar en operación continua, la selectividad en la forma del procedimiento según el invento es especialmente alta. Así se puede obtener 4-metilpenteno-1 con rendimientos de 95% en peso. El 4-metilpenteno-1 es utilizado primordialmente para la preparación de polímeros, por ejemplo de poli-(4-metilpenteno-1) 25 puro. En este caso se mostró que las limitadas cantidades de 4-metilpenteno-2 y de mezclas de isómeros de hexeno resultantes en el procedimiento según el invento, no obstaculizan la polimerización del 4-metilpenteno-1 ni aparecen en la cadena de polímero en cantidad apreciable. De esta manera se 30

23 MAR



324563

puede utilizar para la polimerización el producto de dimerización resultante, sin nueva separación, lo que significa otra ventaja especial de la forma de trabajo según el invento.

5 El procedimiento según el invento es explicado más aún por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: 20 g de negro de humo de gas con un tamaño medio de partículas de 120Å fueron suspendidos en 1 litro de un aceite Diesel de alto punto de ebullición (punto de ebullición 180 a 220°C) en un matraz redondo de 4 litros bajo nitrógeno. Subsiguientemente se añadieron 20,2 g de potasio en forma de trozos metálicos sólidos y se calentó el contenido del matraz a 150°C. Después de alcanzar esta temperatura, el contenido del matraz fué íntimamente mezclado mecánicamente de forma intensa durante 3 a 4 minutos y fué enfriado hasta la temperatura ambiente. Entonces se añadió gota a gota bajo agitación una solución de 18,5 g de etil-litio en 1 litro del mismo aceite Diesel. Después de acabar la adición se agitó durante otras 5 horas a la temperatura ambiente para completar la reacción de intercambio metálico.

15 La mezcla de catalizador así preparada fué introducida en un autoclave de acero inoxidable de 20 libras con agitación alternativa. El autoclave fué calentado a 180°C después de la adición de otros 2 litros de aceite Diesel altamente secado de manera usual y 4 kg de propileno. La presión en el autoclave disminuyó en el espacio de las siguientes 25 10 horas desde 140 atm. al comienzo hasta 70 atm. Después de transcurrir el período de reacción, el autoclave fué enfriado y el propileno sin reaccionar fué retirado por reducción de la presión. El catalizador fué descompuesto por adición 30

324563

23 Ma



de 200 ml de etanol y se vació subsiguientemente el autoclave. Desde la mezcla de reacción se obtuvieron por destilación 1320 g de producto de dimerización que consistía en 86,7% en peso de 4-metilpenteno-1.

5 Ejemplo 2: 10 g de negro de humo de llama con un tamaño medio de partículas de 600 Å fueron suspendidos bajo nitrógeno en un matraz de 4 litros. Subsiguientemente se añadieron 20,2 g de potasio en forma de trozos de metal sólidos y se calentó el matraz a 120°C. Después, el contenido del matraz fue agi-
10 tado íntimamente de forma intensa durante 2 minutos y fue enfriado a una temperatura de 40°C. Seguidamente se añadió gota a gota bajo agitación una solución de 33,1 g de butil-litio en 1 litro del aceite Diesel citado, y se continuó la agitación durante otras 3 horas.

15 El catalizador así obtenido fue cargado en un autoclave de acero inoxidable de 10 l., con un agitador de aletas que se movía horizontalmente y se añadieron 2,5 kg., de propileno líquido. El autoclave fue calentado a 180°C, estableciéndose una presión de 150 atm., que en el transcurso de
20 las subsiguientes 10 horas bajó a 65 atm. El tratamiento de la masa de reacción tuvo lugar tal como se describe en el ejemplo 1. Se obtuvieron 1.370 g de producto de dimerización, que consistía en un 85% en peso de 4-metilpenteno-1.

Ejemplo 3: 17 g de negro de humo de acetileno con un tamaño
25 medio de partículas de 2.000 Å fueron suspendidos en 1 litro de un aceite Diesel de alto punto de ebullición y se añadieron subsiguientemente 14,5 g de sodio metálico y se calentó el contenido del matraz a una temperatura de 160°C. Después de una mezcla íntima de 4 minutos se enfrió a 30°C., y se añadieron
30 45,4 g de fenil-litio en 1 litro de aceite Diesel. La



324563

posterior ejecución de la reacción se verificó tal como se describe en el ejemplo 2. El tratamiento de la carga de dimerización produjo 1.120 g de producto de reacción con una parte de 85,3% de 4-metilpenteno-1.

5 Ejemplo 4: El catalizador de litio preparado según el ejemplo 2 en las cantidades allí citadas fue cargado juntamente con 4 litros de aceite Diesel en un autoclave con agitador de 10 litros perteneciente a una instalación de trabajo continuo. El autoclave fue calentado a una temperatura de 60°C y se introdujo a presión propileno hasta una presión de 50 atm. Después de transcurrida 1 hora desde la iniciación, se enfrió a 100°C la mitad del contenido del autoclave a través de una instalación de reducción de la presión y un refrigerador y se redujo la presión en una célula de desgasificación. Mientras tanto en el autoclave se elevó la presión de propileno a 200 atm., y se mantuvo en esta magnitud durante todo el transcurso de la reacción. En el período de tiempo siguiente se reduce la presión en una célula de desgasificación de forma continua aproximadamente 1 litro de mezcla de catalizador por hora desde el autoclave. En esta célula el propileno y los hexenos resultantes de la reacción fueron separados de la suspensión de catalizador. La suspensión de catalizador fue devuelta de manera continua por medio de bombas al autoclave y se estableció el transporte de manera que siempre la mitad de la suspensión de catalizador estaba en el autoclave y la segunda mitad en circuito. El propileno y los hexenos separados en la célula de desgasificación fueron llevados a la temperatura ambiente en un refrigerador y conducidos a una columna de destilación. El propileno que permaneció gaseoso fue

30

23



324563

aspirado por un compresor y fue entonces devuelto por bombeo al autoclave. Para la mejor dosificación del propileno estaba intercalado un gasómetro. Los hexenos presentes de forma líquida fueron separados en sus isómeros con una instalación de destilación de trabajo continuo. El rendimiento total en hexenos era de 45 g hora y el contenido en 4-metilpenteno-1 era de 94 a 95%. Otro 3 a 4% consistía en 4-metilpenteno-2.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 26 de Marzo de 1.965, bajo el número V 28142 IVb/120, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la preparación de 4-metilpenteno-1 por dimerización de propileno en un hidrocarburo inerte en presencia de litio como catalizador, que había sido preparado por intercambio metálico de un compuesto orgánico de litio de fórmula Li-R, en que R representa un radical alcohilo con 2 a 18 átomos de carbono, un radical arilo o cicloalcohilo, con otro metal alcalino, caracterizado porque se utiliza litio, que ha sido preparado por intercambio metálico

324563

25



del compuesto orgánico de litio con un metal alcalino precipitado sobre carbono finamente dividido.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque como carbono finamente dividido se utiliza negro de humo con un tamaño medio de partículas entre 100 y 2.000 Å.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque se trabaja en una operación continua.

10 4.- Un procedimiento para la preparación de 4-metilpenteno-1.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 25 MAR 1966

P.A.

Alberto de Ezaburu
Por Poder

RM

M 24